

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-123834

(43)Date of publication of application : 28.04.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-288495

(71)Applicant : GS MELCOTEC KK

(22)Date of filing : 09.10.1998

(72)Inventor : ITO YUICHI

AOKI TAKU

NAKAMITSU KAZUHIRO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery capable of maintaining discharge capacity after repeated charge and discharge.

SOLUTION: LiCoO₂ has a laminated rock-salt structure and Mg or Ca is substituted for Li in LiCoO₂, thereby increasing electron conductivity. Thus, a positive electrode active material as a solid solution expressed by Li_{1-x}CoMgxO₂ where $0 < x \leq 0.05$, or a positive electrode active material as a solid solution expressed by Li_{1-y}CoCayO₂ where $0 < y \leq 0.002$ is used for a positive electrode. As a result, a nonaqueous electrolyte secondary battery improved in a capacity retention rate and having durability against repeated charge and discharge processes can be provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-123834

(P2000-123834A)

(43) 公開日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|---------------------------|------|--------------|------------|
| H 0 1 M 4/58 | | H 0 1 M 4/58 | 5 H 0 2 9 |
| 4/02 | | 4/02 | C |
| 10/40 | | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-288495

(22) 出願日 平成10年10月9日 (1998. 10. 9)

(71) 出願人 597176832

ジーエス・メルコテック株式会社

京都市南区吉祥院新田壱ノ段町5番地

(72) 発明者 伊藤 裕一

京都市南区吉祥院新田壱ノ段町5番地 ジ

ーエス・メルコテック株式会社内

(72) 発明者 青木 卓

京都市南区吉祥院新田壱ノ段町5番地 ジ

ーエス・メルコテック株式会社内

(74) 代理人 100096840

弁理士 後呂 和男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電を繰り返しても放電容量を維持することが可能な非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 LiCoO_2 は層状岩塩構造であり、 LiCoO_2 中の Li が Mg 或いは Ca に置換されることにより電子伝導性が高まるため、正極に $\text{Li}_{1-x}\text{CoMg}_x\text{O}_2$ で表される固溶体で $0 < x \leq 0.05$ である正極活物質を、或いは、 $\text{Li}_{1-y}\text{CoCa}_y\text{O}_2$ で表される固溶体で $0 < y \leq 0.002$ である正極活物質を用いることにより、容量保持率が向上し充放電の繰り返しに対して耐久性を有する非水電解液二次電池の提供が可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを可逆的に吸蔵或いは放出する材料又はリチウム或いはリチウム合金からなる負極と、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoMg}_x\text{O}_2$ で表される固溶体で、 $0 < x \leq 0.05$ である正極活物質を使用した正極と、非水電解液とから構成したことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 上記請求項1に記載の非水電解液二次電池において、前記固溶体が $0.0005 \leq x \leq 0.03$ である正極活物質を使用した正極であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項3】 リチウムイオンを可逆的に吸蔵或いは放出する材料又はリチウム或いはリチウム合金からなる負極と、 $\text{Li}_{1-y}\text{CoCa}_y\text{O}_2$ で表される固溶体で、 $0 < y \leq 0.002$ である正極活物質を使用した正極と、非水電解液とから構成したことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項4】 上記請求項3に記載の非水電解液二次電池において、前記固溶体が $0 < y \leq 0.001$ である正極活物質を使用した正極であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項5】 上記請求項1～請求項4に記載の非水電解液二次電池において、前記正極活物質の前記固溶体における次の各元素の含有量が、重量パーセント濃度でFeが0.1%以下、Cuが0.1%以下、Naが0.5%以下、Siが0.5%以下、Niが0.5%以下であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項6】 上記請求項1～請求項4に記載の非水電解液二次電池において、前記正極活物質の前記固溶体における次の元素の含有量が、重量パーセント濃度でFeが0.03%以下、Cuが0.005%以下、Naが0.1%以下、Siが0.1%以下、Niが0.15%以下であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は組成を改良した正極活物質を用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、非水電解液二次電池としては、正極活物質に LiCoO_2 や LiMn_2O_4 を用いたものが実用化されており、例えば、コンピュータの移動端末や、携帯電話等の携帯型電子機器用電源として用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 携帯型電子機器においては、その電池容量が比較的小さく設定されているため、充放電回数は大きい傾向にある。しかし、上述した従来の非水電解液二次電池においては、多数回の充放電の繰り返しを行うと放電容量が低下してしまう傾向にあり、いわゆるサイクル特性が不十分であるという問題が

あった。

【0004】 本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、充放電を多数回繰り返しても放電容量を維持することが可能な非水電解液二次電池の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、請求項1に係る発明は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵或いは放出する材料又はリチウム或いはリチウム合金からなる負極と、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoMg}_x\text{O}_2$ で表される固溶体で、 $0 < x \leq 0.05$ である正極活物質を使用した正極と、非水電解液とから構成したところに特徴を有する。

【0006】 また、前記請求項1の固溶体にあつては、変数xの値が $0.0005 \leq x \leq 0.03$ であるとより良い（請求項2に係る発明）。

【0007】 さらに、請求項3に係る発明は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵或いは放出する材料又はリチウム或いはリチウム合金からなる負極と、 $\text{Li}_{1-y}\text{CoCa}_y\text{O}_2$ で表される固溶体で、 $0 < y \leq 0.002$ である正極活物質を使用した正極と、非水電解液とから構成したところに特徴を有する。

【0008】 また、前記請求項3の固溶体にあつては変数yの値が $0 < y \leq 0.001$ であるとより良い（請求項4に係る発明）。

【0009】 さらに、請求項5に係る発明は上記請求項1～請求項4のいずれかに記載の非水電解液二次電池において、正極活物質の前記固溶体には、重量パーセント濃度でFeが0.1%以下、Cuが0.1%以下、Naが0.5%以下、Siが0.5%以下、Niが0.5%以下となるようにしたところに特徴を有する。

【0010】 さらに、請求項6に係る発明は上記請求項1～請求項4のいずれかに記載の非水電解液二次電池において、正極活物質の前記固溶体には、重量パーセント濃度でFeが0.03%以下、Cuが0.005%以下、Naが0.1%以下、Siが0.1%以下、Niが0.15%以下となるようにしたところに特徴を有する。

【0011】

【発明の作用及び効果】 LiCoO_2 は層状岩塩構造であり、そのうちの一部のLiがMgに置換された構造が $\text{Li}_{1-x}\text{CoMg}_x\text{O}_2$ で表される固溶体である。LiをMgによって置換するとサイクル特性が改善される理由は明確ではないが、電子伝導性が高まるためと推測される。実験によれば、Mgの置換量が増えるに従いサイクル特性が向上する傾向を示す。しかし、一方で、Mgの置換量が増えるに従い初期容量が低下する。

【0012】 そのため、サイクル特性の向上を図る点からは、xは0を越えて大きな値であることが好ましく、初期容量の確保の点からはxは小さいことが好ましく。その適切な範囲は、実験によれば $0 < x \leq 0.05$ で

あった（請求項1の発明）。

【0013】なお、 $0.005 < x \leq 0.03$ とすることにより、一層優れたサイクル特性が、より大きな初期容量と共に得られる（請求項2の発明）。

【0014】また、 LiCoO_2 の一部のLiをCaによって置換した構造が $\text{Li}_{1-y}\text{CoCa}_y\text{O}_2$ で表される固溶体である。LiをCaによって置換するとサイクル特性が改善される理由はやはり明確ではない。また、Caはやはり正極活物質に対して不純物として機能するから、Caの置換量が増えるに従い初期容量が低下する。yの適切な範囲は、実験によれば $0 < y \leq 0.002$ であり（請求項3の発明）、より好ましい範囲は $0 < y \leq 0.001$ であった（請求項4の発明）。

【0015】なお、正極活物質の製造時に含有されてしまう不純物の中でも特に、Fe、Cu、Na、Si、Niについては、原料の純度を高めることにより、それぞれ順に、0.1%以下、0.1%以下、0.5%以下、0.5%以下、0.5%以下とすることが適切である（請求項5の発明）。これらの数値を越えると、初期容量が低下するためである。特に、Feが0.03%以下、Cuが0.005%以下、Naが0.1%以下、Siが0.1%以下、Niが0.15%以下とすることが最も好ましい（請求項6の発明）。

【0016】

【実施例】＜実施例1＞本実施例に係る、非水電解液二次電池の製作方法は、以下に記す通りである。まず、 Li_2CO_3 と Co_3O_4 と MgCO_3 との高純度の乾燥粉末試料をよく混合し、空気中において、はじめに脱炭酸のために 650°C で2時間予備焼成し、その後 900°C で3日間焼成を行った。そして、その後、徐冷することにより、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoMg}_x\text{O}_2$ の固溶体を得られた。各実施例1-1～1-7における固溶体の組成（xの値）は次の表1に示す通りであり、このようにして得られた固溶体を正極活物質として用いた。

【0017】

【表1】

| 実施例 | x |
|-----|--------|
| 1-1 | 0.0001 |
| 1-2 | 0.0042 |
| 1-3 | 0.0082 |
| 1-4 | 0.016 |
| 1-5 | 0.024 |
| 1-6 | 0.039 |
| 1-7 | 0.10 |

【0018】前記正極活物質に、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン

とを溶剤のN-メチルピロリドンと共に混合してペースト状とし、これをアルミニウム箔の集電体に塗布した後、熱処理して加圧・成形することにより正極板を製造する。

【0019】前記正極板を正極4としてビーカーセルを用いて充放電サイクル試験を行った。ビーカーセルは図1に示すように、ガラス製の容器であるビーカー1の内部にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等量混合溶液に 1mol/l の LiClO_4 を溶解した電解液2が注入されて、ビーカー1の開口部はポリプロピレン製の蓋3で覆われている。そして、ビーカー1内の中心付近の電解液2中に正極4を配置し、所定の間隔を空けて正極4を挟む位置にリチウム箔を用いた対極5とリチウム参照極6とを電解液2中に配置する構成である。

【0020】このようにして製作したビーカーセルを用い、水分による悪影響を防止するためにアルゴン雰囲気ドライボックス中で、充放電サイクル試験を行った。試験は、電流密度 1mA/cm^2 の電流で、リチウム電位に対して4.3Vまで充電した後、 2mA/cm^2 の電流密度で3.0Vまで放電するサイクルを1サイクルとして最初の初期容量と50サイクル行った後の容量とを測定することにより行い、その結果から容量保持率を得た。

【0021】測定結果を図2に、容量保持率を図3に示した。このように、本実施例に関して、xの値が大きくなるにつれ、容量保持率が大きくなっているが、その一方、初期容量はなだらかに低下していく。したがって、実際に電池として用いるのに適したxの範囲は、 $0 < x \leq 0.05$ の範囲である。そして、 $0.0005 \leq x \leq 0.03$ の範囲とすると、より良い容量保持率を有するとともに、初期容量が大きいので、良好な非水電解液二次電池を得ることが可能となる。

【0022】それに加えて、正極活物質が、Fe、Cu、Na、Si、Niの元素を含有してしまうことにより、非水電解液二次電池の初期容量が低下する原因となるので、本実施例に係る正極活物質は、重量パーセント濃度でFeが0.1%以下、Cuが0.1%以下、Naが0.5%以下、Siが0.5%以下、Niが0.5%以下となるようにするのが望ましい。特に、本実施例では、正極活物質が重量パーセント濃度でFeが0.03%以下、Cuが0.005%以下、Naが0.1%以下、Siが0.1%以下、Niが0.15%以下とすることにより、非水電解液二次電池の初期容量を大きくすることが可能となった。

【0023】上記充放電サイクル試験はビーカーセルを用いて行ったものであるが、実用的な非水電解液二次電池としては上記正極板を用いて、例えば以下に示すようにして製作することができる。

【0024】負極板は、人造黒鉛に、結着剤としてのの

リフツ化ビニリデンと溶剤のN-メチルピロリドンとを混合してペースト状とし、これを銅箔の集電体に塗布した後、熱処理して加圧・成形することにより製造する。

【0025】これらの正極板及び負極板をセパレータを挟んで渦巻き状に巻回し、それを電池容器に収容すると共に周知の電極導出構造を構成して電解液を注入し、密閉して非水電解液二次電池とする。電解液は、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートを2:2:1で配合した混合溶媒に1mol/lのLiPF₆を溶解させたものを用いる。

【0026】このようにして、非電解液二次電池を製作することにより、より良い容量保持率を有するとともに、初期容量が大きい、良好な非水電解液二次電池を得ることが可能となる。

【0027】＜実施例2＞本実施例は 正極に関して、Li₂CO₃とCo₃O₄とCaCO₃との高純度の乾燥粉末試料を用いて製作した、Li_{1-y}CoCa_yO₂の固溶体を正極活物質とする点において上記実施例1と相違するが、他の構成に関しては同様であるので説明を省略する。各実施例2-1～2-5における組成（yの値）は次の表2に示す通りであり、これらを用いて上記実施例1と同様に、ビーカーセルを製作して、充放電サイクル試験を行った。この測定結果を図4に、容量保持率を図5に示した。

【0028】

【表2】

| 実施例 | y |
|-----|---------|
| 2-1 | 0.00005 |
| 2-2 | 0.0004 |
| 2-3 | 0.0008 |
| 2-4 | 0.002 |
| 2-5 | 0.0039 |

【0029】図5の結果より、本実施例に関して、yの値が0.0005のときに容量保持率が最も良い値を示し、それを超えると下がっていく。一方、図4に示すように初期容量は、yの値が増えるに従いだらかに減少していく。したがって、実際に電池として用いるのに適したyの範囲は、 $0 < y \leq 0.002$ である。そして、 $0 < y \leq 0.001$ の範囲では、大きな容量保持率と初期容量とを両立させた良好な非水電解液二次電池を得ることが可能となる。

【0030】尚、本実施例においても、上記実施例1と同様に、正極活物質は重量パーセント濃度でFeが0.03%以下、Cuが0.005%以下、Naが0.1%以下、Siが0.1%以下、Niが0.15%以下とすることにより、非水電解液二次電池の初期容量を大きくすることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】ビーカーセルの模式図

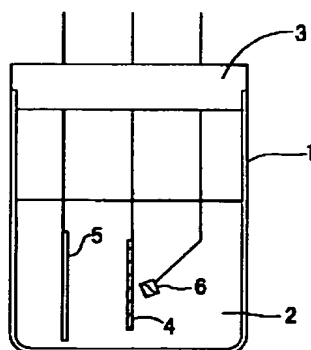
【図2】実施例1に係る正極活物質のxの値に対する非水電解液二次電池の初期容量とサイクル後容量との関係を表したグラフ

【図3】実施例1に係る正極活物質のxの値に対する非水電解液二次電池の容量保持率の関係を表したグラフ

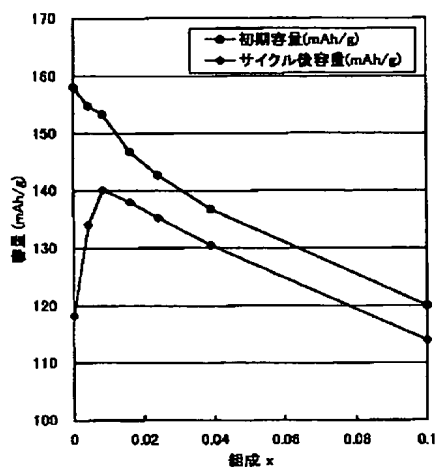
【図4】実施例2に係る正極活物質のyの値に対する非水電解液二次電池の初期容量とサイクル後容量との関係を表したグラフ

【図5】実施例2に係る正極活物質のyの値に対する非水電解液二次電池の容量保持率の関係を表したグラフ

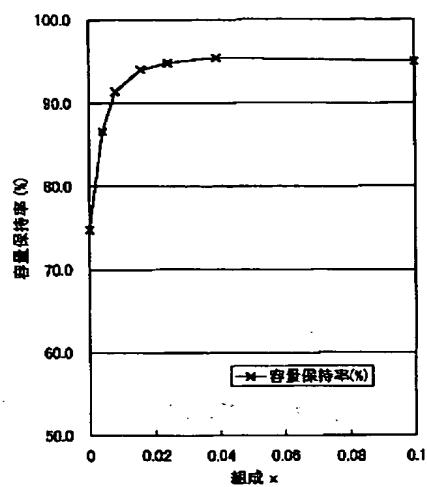
【図1】



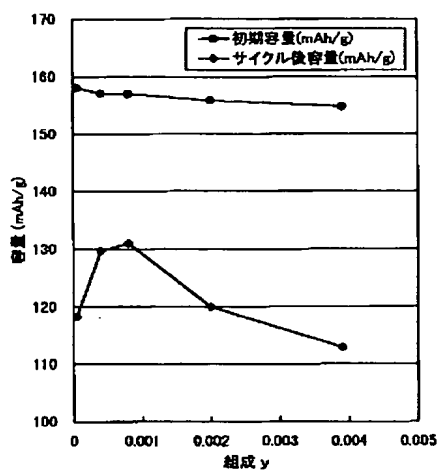
【図 2】



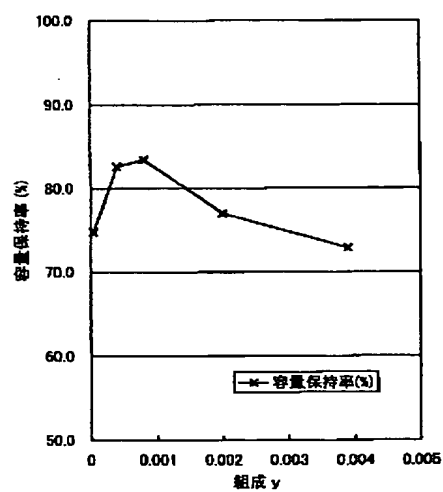
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72) 発明者 中満 和弘
京都市南区吉祥院新田壱ノ段町 5 番地 ジ
ーエス・メルコテック株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL12 AM03
AM05 AM07 BJ02 BJ14 HJ01
HJ02